ChinaXiv合作期刊

第 29 卷 第 2 期　材　料　研　究　学　报　Vol. 29 No. 2
2015 年 2 月　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　February 2015

Nb掺杂碲化铅合金的热电性能

赵　杰[1,2]　辛彩妮[1,2]　韩叶茂[1,2]　周　敏[1]　黄荣进[1]　李来凤[1]

1. 航天低温推进剂技术国家重点实验室 中国科学院理化技术研究所 北京 100190
2. 中国科学院大学 北京 100049

摘 要 用机械合金(MA)和放电等离子烧结(SPS)方法制备出Nb掺杂的$Pb_{1.1}Te$合金块体, 在323-673 K温区内测试其电阻率、Seebeck系数和热扩散系数, 并计算其热电优值。结果表明: 在$Pb_{1.1}Te$中掺杂Nb能有效提高材料的载流子浓度, 优化其电性能, 使$Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$的功率因子在523−673 K温区范围内超过20 mW/(cm•K^2)。同时, Nb的引入可增强声子散射, 降低晶格热导率, 从而得到较高的热电优值。样品$Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$在673 K时ZT值最大为1.27, 是基体材料$Pb_{1.1}Te$的2倍。

关键词 金属材料, Seebeck系数, 晶格热导率, n型PbTe合金

分类号 TN304　文章编号 1005-3093(2015)02-0115-05

Thermoelectric Properties of Nb-doped Lead Telluride Alloys

ZHAO Jie[1,2]　XIN Caini[1,2]　HAN Yemao[1,2]　ZHOU Min[1*]　HUANG Rongjin[1]　LI Laifeng[1]

1. State Key Laboratory of Technologies in Space Cryogenic Propellants, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Manuscript received March 17, 2014; in revised form September 28, 2014.

*To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)82543699, E-mail: mzhou@mail.ipc.ac.cn

ABSTRACT Bulk Nb-doped lead telluride $Pb_{1.1}Te$ was prepared by using a combined process of mechanical alloying (MA) and spark plasma sintering (SPS). Then its transport properties such as electrical resistivity, Seebeck coefficient and thermal diffusion coefficient were measured in a temperature range from 323 K to 673 K. As a result, the doped Nb can effectively enhance the phonon scattering ability of the lead telluride $Pb_{1.1}Te$, and optimize its electrical performance as well. Large power factors of over 20 mW/(cm· K^2) were obtained in a wide temperature range (523-623 K). In addition, the thermal conductivity decreased with the increasing Nb content, which may also be resulted from the increase of the phonon scattering ability, thereby an optimal ZT value may be found. A maximum ZT value of 1.27 was obtained for $Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$ at 673 K, which was twice as high as that for the un-doped $Pb_{1.1}Te$.

KEY WORDS metallic materials, Seebeck coefficient, lattice thermal conductivity, n-type PbTe alloys

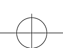
热电材料是一种将固体内部载流子运动热能与电能相互转化的功能材料。随着能源短缺和环境污染问题的日益突出, 作为一种新型的能源转换材料, 热电材料因其本身的优点而引起人们的关注。热电材料的理论基础是半导体的塞贝克(Seebeck)效应和帕尔贴(Peltier)效应[1], 其主要应用包括热电发电和热电制冷, 如放射性同位素热电发生器、便携式制冷器等[2, 3]。

热电材料的性能用无量纲优值$ZT=S^2T/\rho(\kappa_e+\kappa_l)$表征, 其中$S$、$T$、$\rho$、$\kappa_e$和$\kappa_l$分别为Seebeck系数、绝对温度、电阻率、电子热导率和晶格热导率。材料的ZT值越高, 其热电性能越优越。提高材料的热电性能主要通过增大其Seebeck系数并降低其电阻率和热导率, 但是决定材料性能的三个参量ρ、S、κ_e之间是互相关联的, 都取决于材料的电子结构及载流子的输运情况[4]。因此, 调控载流子浓度是优化热电性能的重要途径之一。

PbTe是最早被研究并得到实际应用的中间温区(300−800 K)热电材料之一。PbTe具有NaCl型晶体结构, 属面心立方点阵, 其熔点较高(1095 K), 禁带宽度较大(约0.3 eV), 化学性质稳定。高性能的PbTe热电材料, 主要通过引入共振态、纳米结构和调整能带结构等手段[5-9]得到。如Tl掺杂的PbTe合金[10], 通过在基体材料费米能级附近引入共振态, 从而在773 K时得到最大ZT值1.5; n型块状$AgPb_mS$-

2014年3月17日收到初稿; 2014年9月28日收到修改稿。
本文联系人: 周　敏

chinaXiv:202303.00327v1



ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00327v1

bTe_{m+2} (LAST) 纳米结构材料[11], 在800 K时ZT值显著提高(达到2.2), 主要是基体PbTe中的量子纳米点Ag-Sb所致; 在PbTe-PbS体系[12]中, PbS纳米结构的出现导致材料的ZT值在800 K时达到1.8; 由于多能谷价带结构的影响, 重掺杂的PbTe: Na[13]在750 K时ZT值为1.4; 通过调整$PbTe_{1-x}Se_x$[14]的成分, 在850 K时其ZT值为1.8。实验结果表明, 元素掺杂可优化PbTe基合金的热电性能。因此, 找到合适的掺杂元素并调整其成分配比, 是获得高性能的热电材料的重要途径。

在n型PbTe中掺入过量的Pb可提高材料的力学性能, 弥补材料制备过程中Pb的损失, 保证电阻率测试的可重复性[15]。本文制备Nb掺杂$Pb_{1.1}Te$材料并测试其热电性能, 研究Nb对基体材料$Pb_{1.1}Te$热电性能的影响。

1 实验方法

在手套箱中将适量高纯度Pb粉(99.999%)、Te粉(99.999%)和Nb粉(99.99%)按$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)比例混合, 然后将其置于密封不锈钢球磨罐中, 球料比为20∶1。用行星球磨机(QM-WX4)以350 r/min的速率球磨10 h。将球磨后的粉末材料装在石墨模具中, 用放电等离子烧结(SPS)法在0.1 Pa的真空中制备块体材料, 烧结温度623 K, 烧结时间5 min, 烧结压力50 MPa。

用BRUKER D8-Discover X射线衍射仪(XRD)分析块体材料的物相组成。用S-4800扫描电子显微镜(SEM)观察材料的断口形貌。在323-673 K范围内测试样品的电阻率、Seebeck系数和热扩散系数, 并测量样品在300 K时的霍尔系数。其中, 用LSR-3 (Linseis)在静态氦气氛围下测量电阻率和Seebeck系数, 用范德堡法测量霍尔系数。用Netzsch LFA 457激光导热仪在50 mL/min的动态高纯氩气氛中测量热扩散系数, 样品的比热 C_p (K_B per atom)=3.07+4.7×10^{-4}×(T/K-300)计算得到[14, 16, 17], 密度采用阿基米德方法测试得到。材料的热导率$\kappa=DC_pd$, 其中D为热扩散系数, C_p为比热, d为密度。

2 结果和讨论

2.1 物相分析和微观结构

图1给出了块状样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)的XRD谱。从图1可见, 主要的衍射峰均为PbTe合金的面心立方结构, 少量的Pb的衍射峰说明过量的Pb并没有完全进入PbTe的子晶格中。由于Nb的含量较低, 在XRD谱中没有观察到Nb的衍射峰。

图2给出了$Pb_{1.1}Te$和$Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$材料断口的SEM像。样品的晶粒尺寸在200-400 nm范围内, 源于机械合金化的优势——降低晶粒尺寸。晶粒尺寸的减小有助于增强晶界对声子的散射, 降低晶格热导率。

2.2 电输运性能

图3给出了不同Nb含量的样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$的电阻率、Seebeck系数和功率因子与温度的关系。从图3a和b可以看出, 随着温度升高所有样品的电阻率

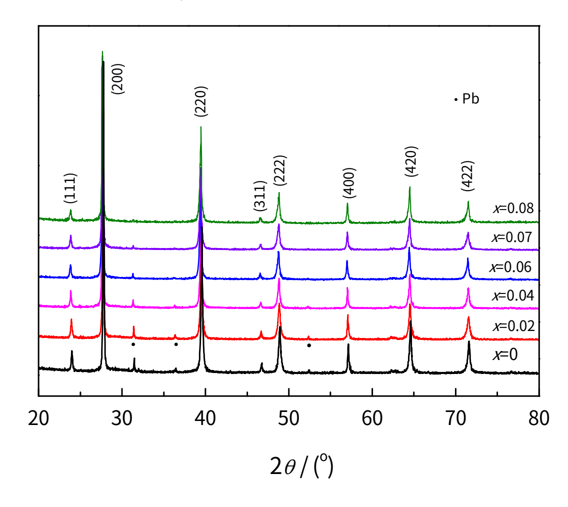


图1 样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)的XRD谱

Fig.1 XRD spectra for the samples of $Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)

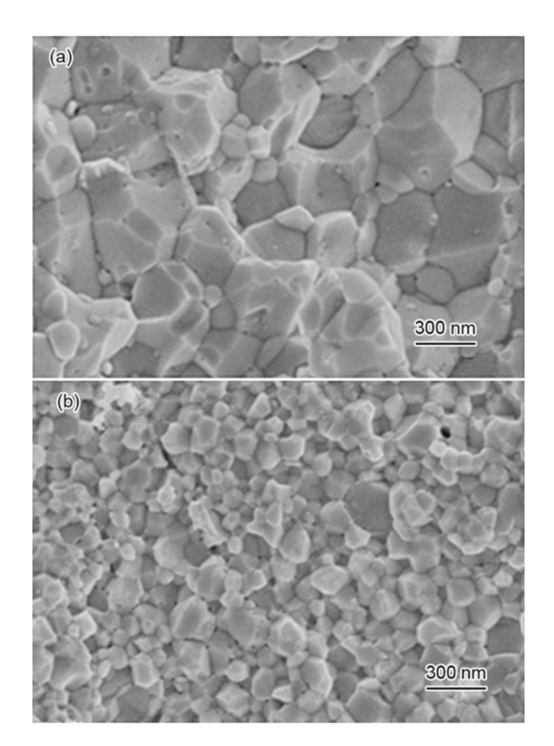


图2 样品$Pb_{1.1}Te$和$Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$的断口形貌

Fig.2 SEM images of fracture surface for $Pb_{1.1}Te$ (a) and $Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$ (b)

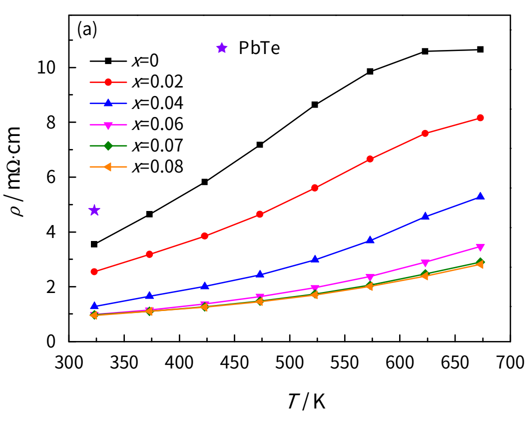
ChinaXiv合作期刊

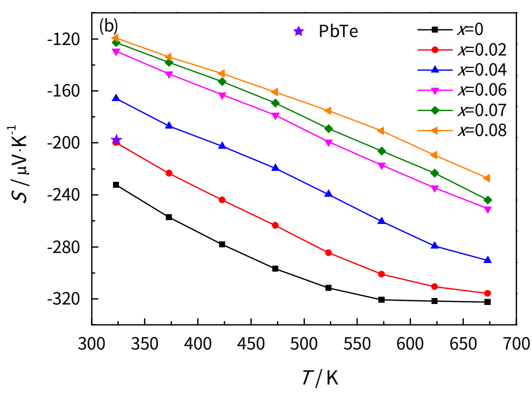
chinaXiv:202303.00327v1

和Seebeck系数绝对值都呈增长趋势, 表现为简并半导体的性质。$Pb_{1.1}Te$在323 K的电阻率为3.55 mΩ•cm, 比过去报道的纯PbTe[18]的电阻率小。根据文献报道, 在PbTe中部分Pb在晶格结构中形成Te的空位, 导致PbTe向n型传到方向偏移[19]。随着Nb元素含量的增加材料的电阻率不断降低, $Pb_{1.02}Nb_{0.08}Te$在323 K时取得最小电阻率0.95 mΩ•cm, 是基体$Pb_{1.1}Te$在此温度下的电阻率的1/4。根据电阻率与迁移率的变化关系$1/\rho=ne\mu$, 考虑到载流子散射使迁移率降低, 电阻率的降低来源于载流子浓度的增大。$Pb_{1.1}Te$的迁室温移率比PbTe[18]的小, 仅有571 $cm^2/(V{\cdot}s)$。其原因是, 过量的Pb在晶格结构中产生了晶格畸变而对声子产生散射作用, 从而降低了$Pb_{1.1}Te$的载流子迁移率。从图3b可以看出, $Pb_{1.1}Te$的Seebeck系数绝对值比纯PbTe高, 可能是因为过量的Pb增大了样品的弛豫时间[20]。Seebeck系数和霍尔系数的值均为负值, 说明Nb掺杂的碲化铅材料是n型导电。随着载流子浓度的变化Seebeck系数绝对值单调减小, 可由

$$S=\frac{8\pi^2k_B^2}{3eh^2T}m^*\left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

解释。式中S为Seebeck系数, k_B为波尔兹曼常数, m^*为态密度有效质量, n为载流子浓度。由式(1)可见, 载流子浓度的增大将会导致Seebeck系数的减小。





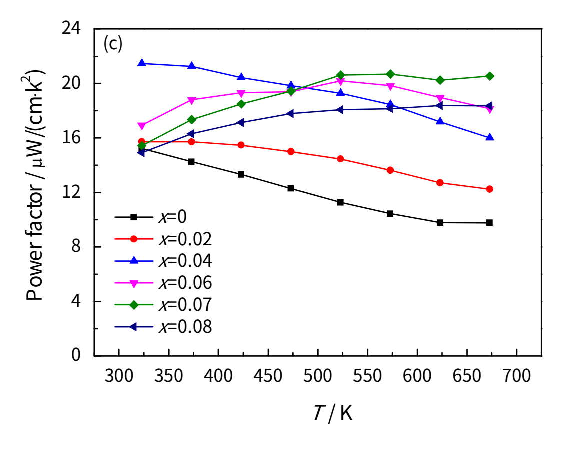


图3　样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)的电阻率、Seebeck系数以及功率因子与温度的关系(图a, b中的★代表已报道的纯PbTe[18]在323 K时的电阻率和Seebeck系数

Fig.3 Electrical resistivity(a), Seebeck coefficient (b) and power factor (c) of $Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08) as a function of temperature, the violet stars are electrical resistivity and Seebeck coefficient at 323 K for pure PbTe reported in Ref [18]

图4给出了样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$在300 K时霍尔迁移率随载流子浓度变化曲线。迁移率主要取决于缺陷散射、载流子散射和边界散射等[21]。由图4可见, 载流子迁移率随着载流子浓度的增大而逐渐减小。当载流子浓度增大时载流子散射得到增强, 使载流子迁移率减小; 此外, Nb替代了PbTe晶格中Pb, Nb和Pb原子质量与原子半径之差会引入应力场而散射载流子。因此, 随着Nb含量的不断增大以上两种作用不断加强, 共同导致迁移率随载流子浓度不断降低。

功率因子(S^2/ρ)综合描述了Nb元素对PbTe电输运性能的影响。从图3c可以看出, $Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$的功率因子在一个较宽的温度范围内(523−673 K)取得

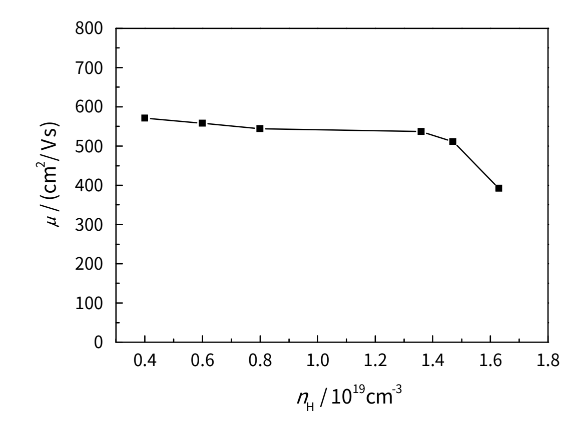


图4　样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$在300 K霍尔迁移率与载流子浓度的关系

Fig.4 Hall mobility as function of Hall carrier density of $Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08) at 300 K

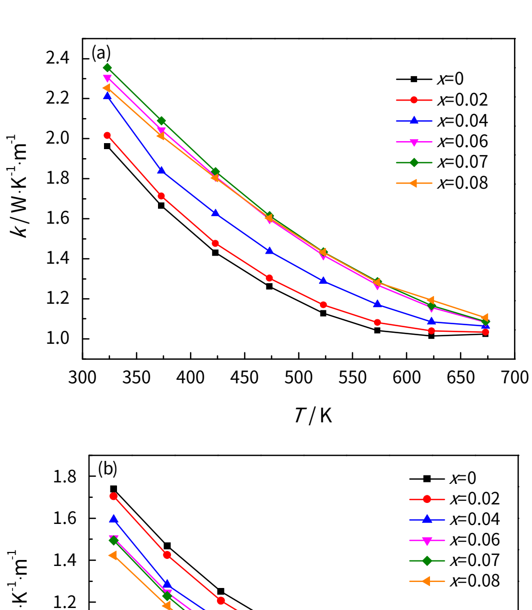
ChinaXiv合作期刊

超过20 mW/(cm·K^2)的值, 比过去报道的PbTe基材料[13, 22]的功率因子要高。这表明, Nb元素对$Pb_{1.1}Te$的掺杂有效提高了材料的电学性能。

2.3 热输运性能

图5给出了样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$的总热导率($\kappa=\kappa_e+\kappa_l$)和晶格热导率(κ_l)与温度的关系。电子热导率(κ_e)满足Wiedemann-Franz定律, 其表达式为$\kappa_e=LT/\rho$, 其中L为洛伦兹因子(对自由电子, L=2.45×10^{-8} V^2/K^2)。Nb掺杂的样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$的热导率随着温度上升而降低, 主要是声子散射增强引起的。随着Nb含量的增加晶格热导率不断降低, $Pb_{1.02}Nb_{0.08}Te$在673 K时晶格热导率仅为0.51 W/(K·m), 比基体材料在此温度下的值降低了41%。晶格热导率的降低, 一方面是晶粒尺寸降低和晶界数目增加导致的, 当块体材料的晶粒尺寸小于500 nm时, 其晶格热导率将会迅速降低[23]; 此外, Nb替代Pb导致晶格缺陷, 晶格缺陷对声子产生散射作用, 而Pb与Nb原子质量的不同引起应力场的波动, 也产生声子散射, 这些因素都使晶格热导率降低[24]。

2.4 ZT值



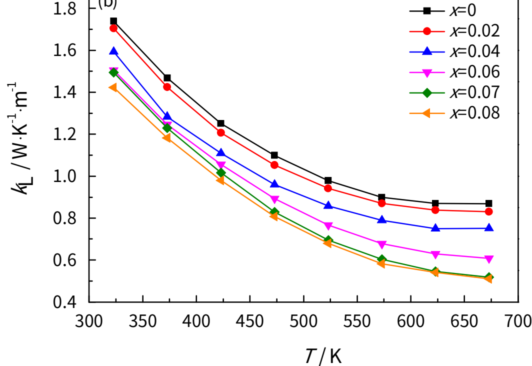


图5 $Pb_{1.1-x}Nb_xTe$的总热导率κ和晶格热导率κ_l与温度的关系

Fig.5 Temperature dependence of the total thermal conductivity κ (a) and lattice thermal conductivity κ_l (b) for $Pb_{1.1-x}Nb_xTe$

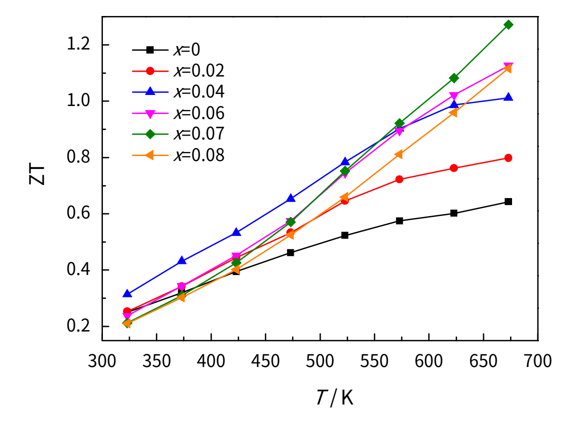


图6 样品$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)的ZT值与温度的关系

Fig.6 ZT as a function of temperature for $Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)

图6给出了$Pb_{1.1-x}Nb_xTe$ (x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.07, 0.08)的ZT值与温度的关系。从图可见, 随着温度的升高, 样品的ZT值不断增大, 主要是温度升高使功率因子增大和热导率降低引起的。样品$Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$在673 K时的ZT值最大(1.27), 是基体材料$Pb_{1.1}Te$的2倍。

3 结　论

采用机械合金和放电等离子烧结方法制备了Nb掺杂n型$Pb_{1.1}Te$样品。Nb掺杂提高了基体材料$Pb_{1.1}Te$的载流子浓度, 使材料的室温载流子浓度从0.4×10^{19}提高至1.63×10^{19} cm^{-3}; 在673 K, $Pb_{1.03}Nb_{0.07}Te$的功率因子最大为22.5 mW/(cm·K^2), 是Pb1.1Te的2倍多, ZT值从0.64提高至1.27, 使其电性能得到优化。

参 考 文 献

1 D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, 1995) p.7

2 L. E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, Science, **321**, 1457(2008)

3 S. B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, Applied Thermal Engineering, **23**, 913(2003)

4 G. J. Snyder, E.S.Toberer, Complex thermoelectric materials, Nature Materials, **7**, 105(2008)

5 J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials, Angew Chem. Int. Ed. Engl., **48**, 8616(2009)

6 M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, New directions for low-dimensional thermoelectric materials, Advanced Materials, **19**, 1043 (2007)

7 J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, M. Zhou, High-performance nanostructured thermoelectric materials, NPG Asia Materials, **2**, 152

chinaXiv:202303.00327v1

ChinaXiv合作期刊

(2010)

8 A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen, Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects, Energy & Environmental Science, **2**, 466(2009)

9 Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, Band engineering of thermoelectric materials, Advanced Materials, **24**, 6125(2012)

10 J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states, Science, **321**, 554(2008)

11 K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit, Science, **303**, 818(2004)

12 S. N. Girard, J. He, X. Zhou, D. Shoemaker, C. M. Jaworski, C. Uher, V. P. Dravid, J. P. Heremans, M. G. Kanatzidis, High performance Na-doped PbTe-PbS thermoelectric materials: electronic density of states modification and shape-controlled nanostructures, Journal of the American Chemical Society, **133**, 16588(2011)

13 Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, G. J. Snyder, High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe, Energy & Environmental Science, **4**, 2085(2011)

14 Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, Nature, **473**, 66(2011)

15 R. Fritts, *Thermoelectric Materials and Devices* (Reinhold Pub. Corp., 1960)p.143-162

16 A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G. J. Snyder, Lead telluride alloy thermoelectrics, Materials Today, **14**, 526 (2011)

17 Y. Pei, N. A. Heinz, A. LaLonde, G. J. Snyder, Combination of large nanostructures and complex band structure for high performance thermoelectric lead telluride, Energy & Environmental Science, **4**, 3640(2011)

18 Y.-L. Pei, Y. Liu, Electrical and thermal transport properties of Pb-based chalcogenides: PbTe, PbSe, and PbS, Journal of Alloys and Compounds, **514**, 40(2012)

19 H. Z. Wang, Q. Y. Zhang, B. Yu, H. Wang, W. S. Liu, G. Chen, Z. F. Ren, Transmission electron microscopy study of Pb-depleted disks in PbTe-based alloys, Journal of Materials Research, **26**, 912, (2011)

20 J. P. Heremans, C. M. Thrush, D. T. Morelli, Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates, Journal of Applied Physics, **98**, 063703(2005)

21 Z. Chen, M. Zhou, R. J. Huang, C. M. Song, Y. Zhou, L. F. Li, Thermoelectric properties of p-type Pb-doped Bi85Sb15−xPbx alloys at cryogenic temperatures, Journal of Alloys and Compounds, **511**, 85 (2012)

22 H. Wang, J.-F. Li, C.-W. Nan, M. Zhou, W.S. Liu, B.-P. Zhang, T. Kita, High-performance $Ag_{0.8}Pb_{18+x}SbTe_{20}$ thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, Applied Physics Letters, **88**, 092104(2006)

23 X. J. Zheng, L. Zhu, Y.-H. Zhou, Q. Zhang, Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials, Applied Physics Letters, **87**, 242101(2005)

24 M. Zhou, L. Chen, C. Feng, D. Wang, J.-F. Li, Moderate-temperature thermoelectric properties of TiCoSb-based half-Heusler compounds $Ti_{1-x}Ta_xCoSb$, Journal of Applied Physics, **101**, 113714(2007)

chinaXiv:202303.00327v1

